(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101901897 A
(43)申请公布日 2010.12.01

(21)申请号 201010223672.0

(22)申请日 2010.07.08

(71)申请人 大连海事大学
地址 116026 辽宁省大连市凌海路 1 号

(72)发明人 文钟晟 程美康 孙俊才 王亮

(74)专利代理机构 大连东方专利代理有限责任公司 21212
代理人 胡景波

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2010.01)
H01M 4/1395(2010.01)
B82B 3/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54)发明名称

一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料及其制备方法，属于锂离子电池领域。硅纳米线、硅纳米颗粒和硅金纳米颗粒共同组成三元复合体系，硅纳米线作为嵌锂主体存在于复合负极材料中，而硅纳米颗粒、硅金纳米颗粒则分散于硅纳米线之间，并通过高温熔融作用使硅金纳米颗粒负载于硅纳米线和硅纳米颗粒上，将硅纳米线、硅纳米颗粒连接为一个连续而松散的网络结构；本发明最为突出的特点在于在制备过程中采用二次沉积——即催化剂是由硅－金低共熔化合物在高温下发生蒸发行为，然后再次沉积在不锈钢基底上。本发明制得的材料能够具有较传统纳米硅负极更加优异的可逆性能和循环性能。具备硅纳米线的充放电特征，并具有高储锂容量和高库仑效率。

CN 101901897 A

1. 一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料，其特征在于：硅纳米线、硅纳米颗粒和硅金纳米颗粒共同组成三元复合体系，硅纳米线作为嵌锂主体存在于复合负极材料中，而硅纳米颗粒、硅金纳米颗粒则分散于硅纳米线之间，并通过高温熔融作用使硅金纳米颗粒负载于硅纳米线和硅纳米颗粒上，将硅纳米线、硅纳米颗粒连接为一个连续而松散的网络结构；

所述的复合负极材料中硅纳米线的质量百分比在 70％～ 98％之间。

2. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料的制备方法，其特征在于是采用基于气 - 液 - 固原理的二次沉积法，使硅 - 金二元低共熔化合物生成、蒸发，然后再次沉积于金属基片上，作为催化剂颗粒，促成硅纳米线、硅颗粒、硅 - 金颗粒的共同生长与沉积，得到纳米硅复合负极材料；

具体包括以下步骤：

1) 基片预处理将具有导电性的金属基片进行表面处理以除去表面的氧化层以及油污等杂质，得基片 A；

2) 将步骤 1) 得到的一部分具有清洁表面的基片表面蒸镀上一层金，得镀金基片 B；

3) 步骤 1) 得到的具有清洁表面的基片 A 和步骤 2) 得到的镀金基片 B 同时置入石英管反应器中；

4) 将石英管反应器移入管式炉中，通入保护气体，按 4℃ /min ～ 30℃ /min 的升温速率升温至 380℃～ 700℃，保温，通入硅烷与氦气、硅烷与氢气或者硅烷与氩气的混合气体，其中硅烷在混合气体中的体积分数在 3％～ 10％之间、混合气体得流速在 10sccm ～ 100sccm 之间，直至基片 A 上得的材料达到所需要的厚度；

5) 反应结束后，在保护气体保护下，体系随炉体自然冷却降至室温，基片 A 上所得到的材料即为本发明的目标产物。

3. 如权利要求 2 所述的一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料的制备方法，其特征在于所述的步骤 4) 中升温速率 9℃～ 30℃ /min，保温段的温度在 400℃～ 600℃。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料的制备方法，其特征在于所述的具有导电性的金属基片为不锈钢基片或铜基片，厚度 25 ～ 100μm。

5. 如权利要求 4 所述的一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料的制备方法，其特征在于当采用不锈钢基片时，基片预处理过程是：将不锈钢基片在摩尔浓度为 0.02 摩尔 / 升的稀盐酸或稀硫酸中超声洗涤 5 分钟，再用大量蒸馏水冲洗样品表面至中性；而后，将基片在丙酮和酒精中洗涤过程采用超声震荡洗涤 5 ～ 10 分钟后，将基片在真空烘箱中 50℃烘烤过夜。

6. 如权利要求 2 或 3 所述的一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料的制备方法，其特征在于所述的保护气体可以是惰性气体或惰性气体与还原性气体的混合气体。

一种锂离子电池用纳米硅复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用作锂离子电池负极材料的制备方法。具体地说，是涉及一种可用作锂离子电池负极的具有高比容量、高库仑效率，循环性能良好的复合电极的制备方法。属于锂离子电池领域。

背景技术

[0002] 高性能电极材料对于锂离子电池的发展有着重要的理论与实践价值，不仅对于微型移动电子终端具有重大意义，而且对于航天器、电动汽车等大型载运工具的供电系统以及清洁可再生能源的储存、输运均具有深远影响。锂离子电池具有高能量密度、长寿命以及对环境无污染等特性，目前已被广泛用作便携式电子设备的动力电源。便携式电子设备的小型化趋势及电动汽车对大容量高功率化学电源的广泛需求对锂离子电池的能量密度与寿命提出了更加苛刻的要求。而目前对于商品化锂离子电池中大多采用的锂过渡金属氧化物 / 石墨体系由于该体系电极本身较低的理论储锂容量的限制（如石墨，372mAh/g），已难以适应现在对具有高比能量密度的电源的需求。目前报道的对非碳负极材料的研究表明，许多具有高储锂性能的材料，如 Al、Sn、Sb、Si 等可与 Li 合金化的金属及其合金类材料，其可逆储锂的量远远大于石墨类负极 (D.Fauteux and R.Koksbang，J.Appl.Electrochem.Soc，1993，23 :1-6)，高容量问题已不再是限制锂离子电池负极材料的一个困境，但这些新型的高容量材料在锂脱嵌过程中都存在严重的体积效应，比如以硅、锡及其合金或化合物为代表的高容量负极材料，在脱嵌锂过程中会产生严重的体积膨胀（＞ 200％）与收缩（该体积效应在首次循环中尤为突出），致使其在后续的循环过程中失去电接触性能，从而部分活性材料失去电化学活性。

[0003] 因此，对于这类高容量材料，传统的改性与优化的方法主要通过将其分散于高导电性的基体（多数为碳）中以提高导电性与机械稳定性。有研究表明，从尺寸效应上考虑，将高容量材料制备成尺寸更小的纳米级材料，则能够有效提高材料的电化学循环性能。如目前得到的一维硅纳米管或纳米阵列均在一定程度上显示了较微米级粉体更优越的性能，是该类材料优化电化学性能的有效途径。而传统的制备硅纳米线负极材料的方法多采用固 - 液 - 气 (VSL) 反应原理，即在基片上蒸镀上一层金作为催化剂，由于硅与金能够在 363℃下形成低共溶化合物，因而，在较低温度下即可形成顶端为硅 - 金化合物的硅纳米线 (C.K.Chani，H.Peng，G.Liu，K.Mcilwrath，X.F.Zhang，R.A.Huggins，;Y.Cui，Nature Nanotech.，2008，3，31-35.)。然而，由于该方法所制备的硅纳米线彼此独立，很容易在体积效应下脱离集流体而失去电接触性，因而，体积效应带来的低库仑效率（尤其是首次循环的库仑效率）并未因材料构型的转换而得到有效解决。目前学术界多采用碳包覆的方法，改变材料表面状态进而其库仑效率。但是碳包覆的方法，一方面改善了其导电性，且在一定程度上减小了由于材料与电解液界面的不稳定性产生的高不可逆容量，但是另一方面，也增加了工艺的复杂性。此外碳包覆材料一般为无定型结构，本身存在着一定的不可逆嵌锂容量，因此，在一定程度上会影响整体电极的嵌锂性能，从而弱化硅的高容量特性。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种可用作锂离子电池负极的具有高库仑效率、高循环性能的纳米硅复合材料及其制备方法。针对锂离子电池高容量硅负极材料在电化学嵌脱锂过程中产生的严重的体积效应以及该类材料低导电特性，在 VSL 原理的基础上，采用二次沉积的方法制备一种新型的纳米硅复合负极材料，在不引入导电剂和粘结剂的前提下，构造出一种连续网络结构的硅纳米线 / 硅纳米颗粒 / 硅金纳米颗粒三元复合材料，在保持高容量的同时，提高了硅纳米线活性嵌锂中心的电接触性能，从而增加了其循环稳定性。

[0005] 本发明的基本原理如下：为了在制备过程中达到硅纳米线 / 硅纳米颗粒 / 硅金纳米颗粒共组装、共沉积的目的，本发明专利有别于传统制备硅纳米线 VSL 法，采用了一种基于 VSL 的二次沉积法，即在一定温度条件下通过反应气体与金反应生成硅 - 金二元低共熔化合物，利用硅 - 金二元低共熔化合物的低熔点性能，使其在该反应条件下再次蒸发并沉积于金属基片上，作为新的催化剂颗粒，催化形成硅纳米线，连同硅 - 金颗粒的不断蒸发与反应气体的高温分解，发生硅纳米线、硅颗粒、硅 - 金颗粒的共同生长与沉积，通过硅 - 金低共熔化合物的高温熔融的作用将独立分散的硅纳米线、硅纳米颗粒连接为一个连续而松散的网络。

[0006] 本发明提供的纳米硅复合负极材料基本特征为：

[0007] 硅纳米线、硅纳米颗粒和硅金纳米颗粒共同组成三元复合体系，硅纳米线作为嵌锂主体存在于复合负极材料中，而硅纳米颗粒、硅金纳米颗粒则分散于硅纳米线之间，并通过高温熔融作用使硅金纳米颗粒负载于硅纳米线和硅纳米颗粒上，将硅纳米线、硅纳米颗粒连接为一个连续而松散的网络结构；

[0008] 所述的复合负极材料中硅纳米线的质量百分比在 70％～ 98％之间。

[0009] 纳米硅复合材料的储锂比容量通过硅纳米线的含量来调节。

[0010] 该锂离子电池用纳米硅复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0011] 1) 基片预处理将具有导电性的金属基片进行表面处理以除去表面的氧化层以及油污等杂质，得基片 A；

[0012] 2) 将步骤 1) 得到的一部分具有清洁表面的基片表面蒸镀上一层金，得镀金基片 B；

[0013] 3) 步骤 1) 得到的具有清洁表面的基片 A 和步骤 2) 得到的镀金基片 B 同时置入石英管反应器中；

[0014] 4) 将石英管反应器移入管式炉中，通入保护气体，按 4℃ /min ～ 30℃ /min 的升温速率升温至 380℃～ 700℃，保温，通入硅烷与氦气、硅烷与氢气或者硅烷与氩气的混合气体，其中硅烷在混合气体中的体积分数在 3％～ 10％之间、混合气体得流速在 10sccm ～ 100sccm 之间，直至基片 A 上得的材料达到所需要的厚度；

[0015] 5) 反应结束后，在保护气保护下，体系随炉体自然冷却降至室温，基片 A 上所得到的材料即为本发明的目标产物。

[0016] 所述的具有导电性的金属基片可以为不锈钢基片、铜基片等，厚度在 25 ～ 100μm 最佳。

[0017] 当采用不锈钢基片时，所述基片预处理过程优选以下方式：将不锈钢基片在摩尔

浓度为 0.02 摩尔 / 升的稀盐酸或稀硫酸中超声洗涤 5 分钟，再用大量蒸馏水冲洗样品表面至中性；而后，将基片在丙酮和酒精中洗涤过程采用超声震荡洗涤 5 ～ 10 分钟后，将基片在真空烘箱中 50℃烘烤过夜；不锈钢箔经过此洗涤过程，能够去除表面的氧化物层以及油污等；

[0018] 所述的保护气体可以是惰性气体或惰性气体与还原性气体的混合气体；

[0019] 所述的步骤 4) 中较佳升温制度为升温速率 9℃～ 30℃ /min，保温段的温度在 400℃～ 600℃。

[0020] 本发明的最为突出的特点在于二次沉积——即催化剂是由硅 - 金低共熔化合物在高温下发生蒸发行为，然后再次沉积在不锈钢基底上。传统生成硅纳米线的方法均是直接采用金，而非硅 - 金。本发明采用二次沉积产生催化剂的方法的独特性决定了其最终的产物状态是硅纳米线 / 硅纳米颗粒 / 硅金纳米颗粒的这种三元复合体系。传统的 VSL 法只能生成彼此独立的硅纳米线，而我们采用二次沉积法则能制备出由硅 - 金和硅纳米颗粒连接的硅纳米线三元复合体系。这种相互连接的结构较文献报道过的独立的硅纳米线更具有优势。

[0021] 本发明使硅纳米线由于硅金熔体颗粒的焊接作用连接为一个连续的整体。因此，即便作为嵌锂主体的硅纳米线在充放电过程中由于体积效应的作用发生断裂，断裂的硅纳米线仍然能够通过硅 - 金熔体颗粒连接于电极主体材料上，从而降低了由于电接触性能不佳产生的不可逆容量。因而，本发明所涉及的材料能够具有较传统纳米硅负极更加优异的可逆性能和循环性能。具备硅纳米线的充放电特征，并具有高储锂容量和高库仑效率。

附图说明

[0022] 图 1 实施例 3 所得到的产物的表面形貌（电镜照片）。

[0023] 图 2 实施例 3 所得到的产物的电化学循环性能照片。横轴为循环次数，纵轴为比容量（单位 :mAh/g)。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 将厚度为 100 微米的不锈钢片在摩尔浓度为 0.02 摩尔 / 升的稀盐酸中超声洗涤 5 分钟左右，再用大量蒸馏水冲洗至中性；然后将基片分别在 25ml 丙酮和酒精中超声震荡洗涤 10 分钟后，并在真空烘箱中 50℃烘烤过夜。将干燥后的基片取出一片蒸镀上一层金纳米粒子（标记为 B)，并与另一片洁净基片（标记为 A) 共同置入石英管反应器，通入 Ar 与 H_2 混合气体保护，密封石英管移入加热炉中，缓慢升温至 400℃左右，升温速率 9℃ /min，通入 5％硅烷 - 氢气混合气体，气流速率为 30sccm，反应时间 60min 左右。反应后，整个过程中一直有惰性气氛保护。反应后的样品随炉体冷却后，A 基片上的材料即为纳米硅复合负极材料。将沉积后的 A 基片直接与金属 Li 做对电极装配成扣式电池测试其电化学性能，电解液为 $LiPF_6$/EC:DEC(1 ： 1,Vol)。测试充放电电流密度为 0.05mA，截止充放电电压 0V ～ 1.5V。制备的复合负极首次可逆容量达到 1800mAh/g，第三次充放电效率在 95％以上。

[0026] 实施例 2

[0027] 将厚度为 50 微米的不锈钢在摩尔浓度为 0.02 摩尔 / 升的稀盐酸中超声洗涤 5 分

钟左右，再用大量蒸馏水冲洗样品表面至中性；而后，将基片在丙酮和酒精中超声震荡洗涤10分钟后，置于真空烘箱中50℃烘烤过夜。将干燥后的基片取出一片蒸镀上一层金纳米粒子（标记为B），并与另一片洁净基片（标记为A）共同置入石英管反应器，通入Ar气保护，密封石英管移入加热炉中，缓慢升温至550℃左右，升温速率15℃/min，通入5％硅烷－氢气混合气体，气流速率为20sccm，反应时间100min左右。反应后，整个过程中一直有惰性气氛保护。反应后的样品经炉体冷却后，A基片上的材料即为纳米硅复合负极材料。将沉积后的A基片直接与金属Li做对电极装配成扣式电池测试其电化学性能，其中电解液为$LiPF_6$/EC:DEC(1 ： 1,Vol)。测试充放电电流密度为0.05mA，截止充放电电压0V ～ 1.5V。制备的复合负极首次可逆容量达到1200mAh/g，第二次充放电效率在97％以上。

[0028] 实施例3

[0029] 将厚度为50微米的不锈钢在摩尔浓度为0.02摩尔/升的稀盐酸中超声洗涤5分钟左右，再用大量蒸馏水冲洗样品表面至中性；而后，将基片在丙酮和酒精中超声震荡洗涤10分钟后，置于真空烘箱中50℃烘烤过夜。将洗涤后的基片取出一片蒸镀上一层金纳米粒子（标记为B），并与另一片洁净基片（标记为A）共同置入石英管反应器，通入Ar与H_2混合气体保护，密封石英管移入加热炉中，缓慢升温至500℃左右，升温速率15℃/min，通入5％硅烷－氢气混合气体，气流速率为25sccm，反应时间60min左右。反应后，整个过程中一直有惰性气氛保护。反应后的样品经炉冷后，A基片上的材料即为纳米硅复合负极材料。将沉积后的A基片直接与金属Li做对电极装配成扣式电池测试其电化学性能，电解液为$LiPF_6$/EC:DEC(1 ： 1,Vol)。测试充放电电流密度为0.05mA，截止充放电电压0V ～ 1.5V。制备的复合负极首次可逆容量达到2800mAh/g，首次充放电效率在88％以上。

[0030] 实施例4

[0031] 将厚度为50微米的不锈钢在摩尔浓度为0.02摩尔/升的稀盐酸中超声洗涤5分钟左右，再用大量蒸馏水冲洗样品表面至中性；而后，将基片在丙酮和酒精中超声震荡洗涤10分钟后，于真空烘箱中50℃烘烤过夜。将干燥后的基片取出一片蒸镀上一层金纳米粒子（标记为B），并与另一片洁净基片（标记为A）共同置入石英管反应器，通入Ar与H_2混合气体保护，密封石英管移入加热炉中，缓慢升温至600℃左右，升温速率10℃/min，通入5％硅烷－氢气混合气体，气流速率为25sccm，反应时间60min左右。反应后，整个过程中一直有惰性气氛保护。反应后的样品经炉冷后，A基片上的材料即为硅复合负极材料。电化学测试同实施例1。制备的复合负极首次嵌锂容量在2800mAh/g以上，第二次循环后的库仑效率在95％以上。

[0032] 实施例5

[0033] 将厚度为50微米的不锈钢在摩尔浓度为0.02摩尔/升的稀盐酸中超声洗涤5分钟左右，再用大量蒸馏水冲洗样品表面至中性；而后，将基片在丙酮和酒精中超声震荡洗涤10分钟后，于真空烘箱中50℃烘烤过夜。将洗涤后的基片取出一片蒸镀上一层金纳米粒子（标记为B），并与另一片洁净基片（标记为A）共同置入石英管反应器，通入Ar与H_2混合气体保护，密封石英管移入加热炉中，缓慢升温至450℃左右，升温速率30℃/min，通入5％硅烷－氢气混合气体，气流速率为30sccm，反应时间60min左右。反应后，整个过程中一直有惰性气氛保护。反应后的样品经炉冷后，A基片上的材料即为硅复合负极材料。电化学测试同实施例1。制备的复合负极首次嵌锂容量在2100mAh/g以上，第二次循环后的库仑效率在95％以上。

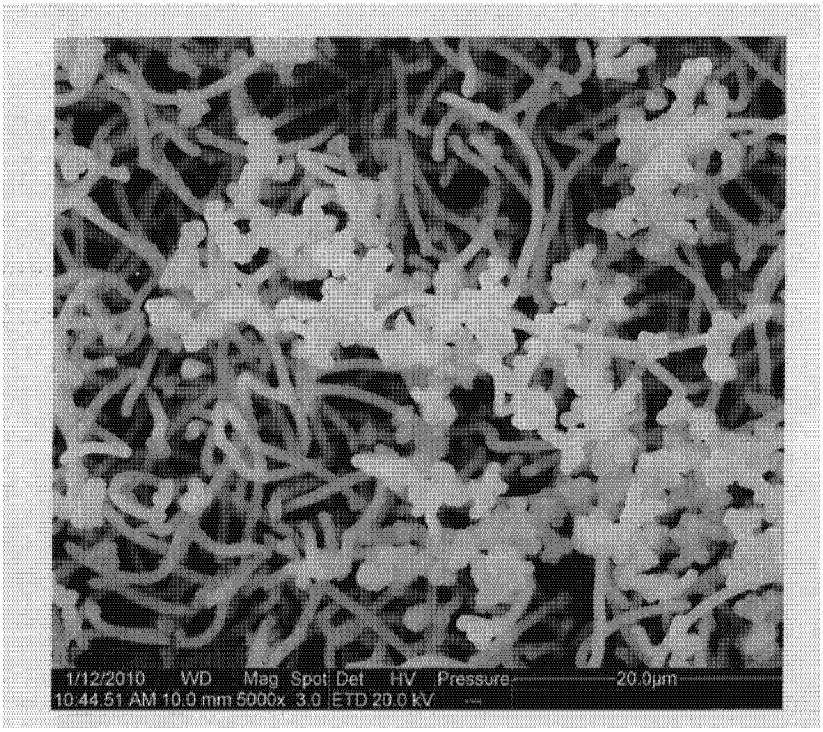

1/12/2010 WD Mag Spot Det HV Pressure 20.0µm
10:44:51 AM 10.0 mm 5000x 3.0 ETD 20.0 kV

图 1

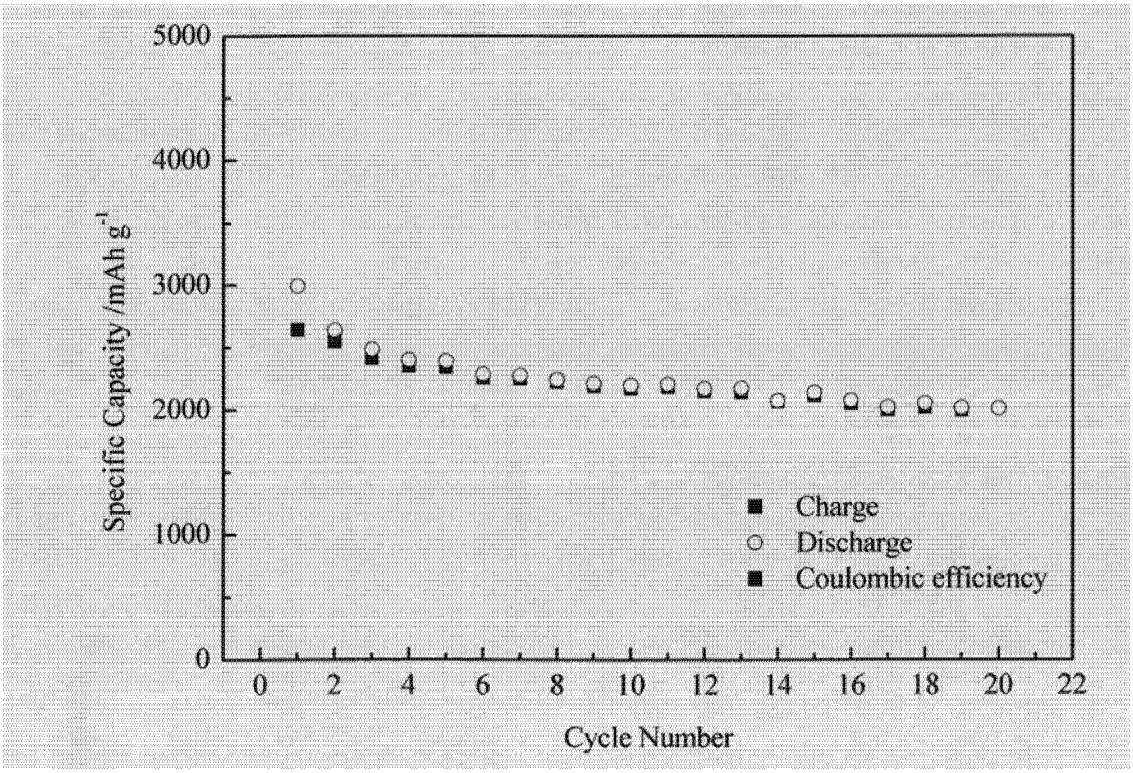

Specific Capacity /mAh g-1
Cycle Number
Charge
Discharge
Coulombic efficiency
0
1000
2000
3000
4000
5000
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22

图 2